

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number :

02-078687

(43)Date of publication of application : 19.03.1990

(51)Int.Cl.

C07F 5/06

C08F 4/62

(21)Application number : 63-231206

(71)Applicant : MITSUI PETROCHEM IND LTD

(22)Date of filing : 14.09.1988

(72)Inventor : TSUTSUI TOSHIYUKI

KIOKA MAMORU

TOYODA AKINORI

(54) PRODUCTION OF BENZENE -INSOLUBLE ORGANOALUMINUMOXY COMPOUND

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce the subject compound having excellent catalyst activity by bringing a solution of an aluminoxane into contact with an active hydrogen- containing compound.

CONSTITUTION: For example, an organoaluminum compound, such as trialkylaluminum, is added and reacted with a suspension of magnesium chloride hydrate, etc., in a hydrocarbon medium and preferably recovered as an aromatic hydrocarbon solution. The resultant aluminoxane solution is then brought into contact with a hydrocarbon solvent (e.g., benzene or toluene) containing an active hydrogen-containing compound (preferably alcohols, such as a methanol), preferably at -50 to +200° C for 1-150hr to afford the objective compound containing an A component soluble in the benzene at 160° C in an amount of 10% expressed in terms of Al atoms. Furthermore, the active hydrogen- containing compound is used in an amount of 0.1-5mol (preferably 0.2-3mol) based on Al atoms in the aluminoxane solution.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-78687

⑬ Int. Cl.⁵

C 07 F 5/06
C 08 F 4/62

識別記号

MFG

庁内整理番号

D 7457-4H
8721-4J

⑭ 公開 平成2年(1990)3月19日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全11頁)

⑮ 発明の名称 ベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物の製造方法

⑯ 特 願 昭63-231206

⑰ 出 願 昭63(1988)9月14日

⑱ 発 明 者 筒 井 俊 之 山口県玖珂郡和木町和木6丁目1番2号 三井石油化学工業株式会社内

⑲ 発 明 者 木 岡 護 山口県玖珂郡和木町和木6丁目1番2号 三井石油化学工業株式会社内

⑳ 発 明 者 豊 田 昭 徳 山口県玖珂郡和木町和木6丁目1番2号 三井石油化学工業株式会社内

㉑ 出 願 人 三井石油化学工業株式会社 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号

㉒ 代 理 人 弁理士 鈴木 俊一郎

明 細 書

1. 発明の名称

ベンゼン不溶性の有機アルミニウム
オキシ化合物の製造方法

2. 特許請求の範囲

アルミノオキサンの溶液と活性水素含有化合物とを接触させることを特徴とする、60℃のベンゼンに溶解するAl成分がAl原子換算で10%以下である有機アルミニウムオキシ化合物の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

発明の技術分野

本発明は、ベンゼンなどの炭化水素溶媒に不溶性である有機アルミニウムオキシ化合物の製造方法に関し、さらに詳しくは、オレフィン重合用触媒の触媒成分として用いられるベンゼンなどの炭化水素溶媒に不溶性である有機アルミニウムオキシ化合物の製造方法に関する。

発明の技術的背景ならびにその問題点

従来から α -オレフィン重合体たとえばエチレン重合体またはエチレン・ α -オレフィン共重合体を製造するための触媒として、チタン化合物と有機アルミニウムとからなるチタン系触媒あるいはバナジウム化合物と有機アルミニウム化合物とからなるバナジウム系触媒が知られている。

一般にチタン系触媒を用いて得られるエチレン・ α -オレフィン共重合体は、分子量分布および組成分布が広く、かつ透明性、表面非粘着性および力学物性に劣るという問題点があった。また、バナジウム系触媒を用いて得られるエチレン・ α -オレフィン共重合体は、チタン系触媒を用いて得られるエチレン・ α -オレフィン共重合体にくらべて分子量分布および組成分布は狭く、しかも透明性、表面非粘着性、力学物性はかなり改善されるが、重合活性が低く、脱灰操作が必要とされた。したがってさらにこれらの性能の改善された触媒系の出現が望まれている。

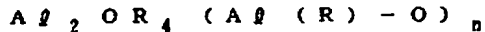
一方、新しいチーグラ型オレフィン重合触媒として、ジルコニウム化合物およびアルミノオキ

サンからなる触媒を用いたエチレン・ α -オレフィン共重合体の製造方法が最近提案されている。

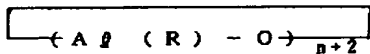
たとえば特開昭58-19309号公報には、下記式



〔ここで、Rはシクロペンタジエニル、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ のアルキルまたはハロゲンであり、Meは遷移金属であり、Haはハロゲンである〕で表わされる遷移金属含有化合物と、下記式



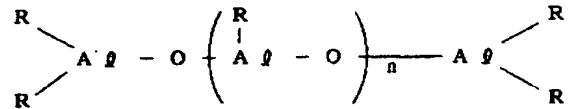
〔ここで、Rはメチルまたはエチルであり、nは4~20の数である〕で表わされる線状アルミノオキサンまたは下記式



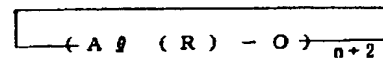
〔ここで、Rおよびnの定義は上記と同じである〕で表わされる環状アルミノオキサンとからなる触媒の存在下、エチレンおよび $\text{C}_3 \sim \text{C}_{12}$ の α -オレフィンの1種または2種以上を $-50^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ の温度で重合させるエチレン・ α -オレ

フィン共重合体の製造方法が記載されている。そして同公開公報には、得られるポリエチレンの密度を調節するには、10重量%までの少量の幾分長鎖の α -オレフィンまたは混合物の存在下にエチレンの重合を行うべきことが教示されている。

特開昭59-95292号公報には、下記式、



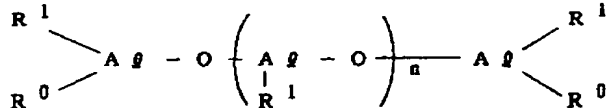
〔ここで、nは2~40であり、Rは $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ 〕で表わされる線状アルミノオキサンおよび下記式



〔ここで、nおよびRの定義は上記と同じである〕で表わされる環状アルミノオキサンの製造法に関する発明が記載されている。同公報には、同製造法により製造された、たとえばメチルアルミノオキサンとチタンまたはジルコニウムのビス(シクロペンタジエニル)化合物とを混合して、オレフィンの重合を行うと、1gの遷移金属当りかつ

1時間当たり、25百万g以上のポリエチレンが得られると記載されている。

特開昭60-35005号公報には、下記式



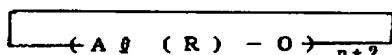
〔ここで、 R^1 は $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ アルキルであり、 R^0 は R^1 であるかまたは結合して $-\text{O}-$ を表わす〕で表わされるアルミノオキサン化合物をまずマグネシウム化合物と反応させ、次いで反応生成物を塩素化し、さらにTi、V、ZrまたはCrの化合物で処理して、オレフィン用重合触媒を製造する方法が開示されている。そして同公報には、上記触媒がエチレンと $\text{C}_3 \sim \text{C}_{12}$ の α -オレフィンとの混合物の共重合に特に好適であると記載されている。

特開昭60-35006号公報には、反応器ブレンドポリマー製造用触媒系として、異なる2種以上の遷移金属のモノ-、ジ-もしくはトリ-シクロペンタジエニルまたはその誘導体(a)とアル

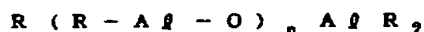
ミノオキサン(b)との組合せが開示されている。同公報の実施例1には、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチルとアルミノオキサンとからなる触媒を用いて、エチレンとプロピレンとを重合せしめて、数平均分子量15,300、重量平均分子量36,400およびプロピレン成分を3.4%含むポリエチレンが得られたことが開示されている。また、同実施例2では、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライドと、ビス(メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライドとアルミノオキサンとからなる触媒を用いて、エチレンとプロピレンとを重合し、数平均分子量2,200、重量平均分子量11,900および30モル%のプロピレン成分を含むトルエン可溶部分と数平均分子量3,000、重量平均分子量7,400および4.8モル%のプロピレン成分を含むトルエン不溶部分からなる数平均分子量2,000、重量平均分子量8,300および7.1モル%のプロピレン成分を含むポリエチレ

ンとエチレン・プロピレン共重合体のブレンド物を得ている。同様にして実施例3には分子量分布 (M_v / M_n) 4.57およびプロピレン成分20.6モル%の可溶性部分と分子量分布3.04およびプロピレン成分2.9モル%の不溶性部分からなるLLDPEとエチレン・プロピレン共重合体のブレンド物が記載されている。

特開昭60-35007号公報には、エチレンを単独で、またはエチレンと炭素数3以上の α -オレフィンとを、メタロセンと下記式



〔ここで、Rは炭素数1~5のアルキル基であり、nは1~約20の整数である〕で表わされる環状アルミノオキサンまたは下記式



〔ここで、Rは炭素数1~5のアルキル基であり、nの定義は上記に同じである〕で表わされる線状アルミノオキサンとを含む触媒系の存在下に重合させる方法が記載されている。このようにして得

有機アルミニウム化合物と結晶水含有鉄化合物とを反応させることによってアルミノオキサンを得ることができる旨教示されており、また特開昭62-148491号公報には、有機アルミニウム化合物と、マグネシウム化合物、ニッケル化合物およびランタニド化合物からなる群より選ばれた結晶水含有化合物とを反応させることによってアルミノオキサンを得ることができる旨教示されており、さらに特開昭63-56507号公報および特開昭63-56508号公報には、高速高遮断力誘導型インペラあるいは超音波を利用して、不活性炭化水素溶媒中で直接水と有機アルミニウム化合物とを反応させることによってアルミノオキサンを得ることができる旨教示されている。

このように α -オレフィン(共)重合体を製造するに際して、触媒の成分としてアルミノオキサン化合物を用いると、優れた重合活性で、分子量分布および組成分布が狭い α -オレフィン(共)重合体を製造することができる。

しかしながら、さらに優れた α -オレフィンに

られる重合体は、同公報の記載によれば、約500~約140万の重量平均分子量を有し、かつ1.5~4.0の分子量分布を有する。

特開昭60-35008号公報には、少なくとも2種のメタロセンとアルミノオキサンとを含む触媒系を用いることにより、幅広い分子量分布を有するポリエチレンまたはエチレンと $C_3 \sim C_{10}$ の α -オレフィンとの共重合体が製造されることが記載されている。そして同公報には上記共重合体が分子量分布(M_v / M_n)2~50を有することが記載されている。

遷移金属化合物とアルミノオキサンと有機アルミニウム化合物とからなる混合有機アルミニウム化合物から形成される触媒を用いて、オレフィンを重合する方法が特開昭60-260602号公報および特開昭60-130604号公報に提案されており、有機アルミニウム化合物を添加することにより単位遷移金属当りの重合活性が向上することが記載されている。

さらに、特開昭62-36390号公報には、

対する重合活性を有し、しかも分子量分布および組成分布が狭いオレフィン(共)重合体を得ることができるようなアルミノオキサン系の有機アルミニウム化合物の出現が強く望まれている。

ところで上記のような公知のオレフィン重合に用いられてきたアルミノオキサン化合物は、それ自身は液状であっても、また固体状であっても、すべてベンゼンあるいはトルエンなどの炭化水素溶媒に可溶な状態で回収され、さらには、その分子量はベンゼンに溶解させて凝固点降下法によって測定されていた。また、該アルミノオキサンの構造決定もベンゼンに溶解させて凝固点の測定を行なうことにより行なわれていた。

本発明者らは、上記のような点に鑑みてさらに鋭意研究したところ、アルミノオキサンの溶液から得られる、ベンゼンおよびトルエンに不溶性あるいは難溶性の従来全く知られていなかった新規な有機アルミニウムオキシ化合物が、オレフィンの重合に優れた触媒活性を有することを見出して本発明を完成するに至った。

発明の目的

本発明は、上記のような従来技術に鑑みて完成されたものであり、優れた触媒活性を有し、しかも分子量分布および組成分布の狭いオレフィン（共）重合体を与えることができるような新規なオレフィン重合用触媒成分の製造方法を提供することを目的としている。

発明の概要

本発明に係るベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物の製造方法は、アルミノオキシサンの溶液と活性水素含有化合物とを接触させることを特徴としており、得られるベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物は、60℃のベンゼンに溶解するA₂成分がA₂原子換算で10%以下である。

本発明で得られるベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物は、オレフィン重合用触媒の一成分として用いると、オレフィンの重合に優れた重合活性を示し、しかも分子量分布および組成分布が狭いオレフィン（共）重合体を与えること

ルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に直接水や氷や水蒸気作用させて炭化水素の溶液として回収する方法。

なお、該アルミノオキシサンは、少量の有機金属成分を含有してもよい。回収された上記アルミノオキシサンの溶液から溶媒や未反応有機アルミニウム化合物を蒸留して除去した後、溶媒に再溶解してもよい。

このようなアルミノオキシサンの溶液を製造する際に用いられる有機アルミニウム化合物としては、具体的には、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリn-ブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリsec-ブチルアルミニウム、トリtert-ブチルアルミニウム、トリペンチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウム、トリシクロヘキシルアルミニウム、トリシクロオクチルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム、ジメチルアルミ

ンができる。

発明の具体的説明

以下本発明に係るベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物の製造方法について具体的に説明する。

本発明に係るベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物は、アルミノオキシサンの溶液と活性水素含有化合物とを接触させることにより得られる。

本発明で用いられるアルミノオキシサンの溶液は、たとえば次の方法によって製造することができる。

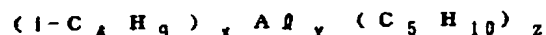
(1) 吸着水を含む化合物あるいは結晶水を含む塩類、たとえば塩化マグネシウム水和物、硫酸銅水和物、硫酸アルミニウム水和物、硫酸ニッケル水和物、塩化第1セリウム水和物などの炭化水素媒体懸濁液に、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物を添加して反応させて炭化水素の溶液として回収する方法。

(2) ベンゼン、トルエン、エチルエーテル、テトラヒドロフランなどの媒体中で、トリアルキルア

ルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミド、ジイソブチルアルミニウムクロリドなどのジアルキルアルミニウムハライド、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのジアルキルアルミニウムハイドライド、ジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシドなどのジアルキルアルミニウムアルコキシド、ジエチルアルミニウムフェノキシドなどのジアルキルアルミニウムアリーロキシドなどが挙げられる。

これらのうち、特にトリアルキルアルミニウムが好ましい。

また、有機アルミニウム化合物として、一般式



(x、y、zは正の数であり、 $z \geq 2x$ である)で表わされるイソプレニルアルミニウムを、用いることもできる。

上記のような有機アルミニウム化合物は、単独であるいは組合せて用いられる。

アルミノオキシサンの溶液に用いられる溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、シメンなどの芳香族炭化水素、ブタン、イソブタン、ペンタン、ヘキサン、オクタン、デカン、ドデカン、ヘキサデカン、オクタデカンなどの脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロオクタン、シクロデカン、シクロドデカンなどの脂環族炭化水素、ガソリン、灯油、軽油などの石油留分あるいは上記芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素のハロゲン化物とりわけ、塩素化物、臭素化物などの炭化水素溶媒が挙げられる。その他、エチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類を用いることもできる。これらの溶媒のうち特に芳香族炭化水素が好ましい。

本発明では、上記のようなアルミノオキシサンの溶液と活性水素含有化合物とを接触させることによって、ベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物が得られる。

本発明で用いられる活性水素含有化合物として

媒中で行なわれる。この際用いられる炭化水素溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、シメンなどの芳香族炭化水素、ブタン、イソブタン、ペンタン、ヘキサン、オクタン、デカン、ドデカン、ヘキサデカン、オクタデカンなどの脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロオクタン、シクロデカン、シクロドデカンなどの脂環族炭化水素、ガソリン、灯油、軽油などの石油留分などの炭化水素溶媒あるいは上記芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素のハロゲン化物とりわけ塩素化物、臭素化物などのハロゲン化炭化水素、エチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類を用いることもできる。これらの媒体のうち、芳香族炭化水素が特に好ましい。

該接触反応に用いられる活性水素含有化合物は、アルミノオキシサンの溶液中のAl原子に対して0.1～5モル好ましくは0.2～3モルの量で用いられる。反応系内の濃度は、アルミニウム原子に換算して通常 1×10^{-3} ～5グラム原子/l

は、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノールなどのアルコール類、エチレングリコール、ヒドロキノンなどのジオール類、塩酸、硝酸、硫酸などの無機酸類、酢酸、プロピオン酸などの有機酸類などが用いられる。このうちアルコール類、ジオール類が好ましく、特にアルコール類が好ましい。

アルミノオキシサンの溶液と接触される活性水素含有化合物は、ベンゼン、トルエン、ヘキサンなどの炭化水素溶媒、テトラヒドロフランなどのエーテル溶媒、トリエチルアミンなどのアミン溶媒などに溶解あるいは分散させて、あるいは、蒸気の状態を用いることができる。また活性水素含有化合物として、塩化マグネシウム、硫酸アルミニウム、硫酸銅、硫酸ニッケル、シリカ、アルミナなどの無機化合物あるいはポリマーなどに吸着された活性水素含有化合物などを用いることもできる。

アルミノオキシサンの溶液と活性水素含有化合物との接触反応は、通常溶媒、たとえば炭化水素溶

好ましくは 1×10^{-2} ～3グラム原子/lの範囲であることが望ましく、また反応系内の活性水素含有化合物の濃度は、通常 2×10^{-4} ～5モル/l好ましくは 2×10^{-3} ～3モル/lの濃度であることが望ましい。

アルミノオキシサンの溶液と活性水素含有化合物とを接触させるには、具体的には下記のようにすればよい。

(1) アルミノオキシサンの溶液と、活性水素含有化合物を含有した炭化水素溶媒とを接触させる方法。

(2) アルミノオキシサンの溶液に、活性水素含有化合物の蒸気を吹込むなどして、アルミノオキシサンと活性水素含有化合物の蒸気とを接触させる方法。

(3) アルミノオキシサンの溶液と活性水素含有化合物を直接接触させる方法。

(4) アルミノオキシサンの溶液と、活性水素含有化合物が吸着された化合物の炭化水素懸濁液とを混合して、アルミノオキシサンと活性水素含有化合

物とを接触させる方法。

なお、上記のようなアルミノオキシサンの溶液は、アルミノオキシサンと活性水素含有化合物との反応に悪影響を及ぼさない限り、他の成分を含んでいてもよい。

上記のようなアルミノオキシサンの溶液と活性水素含有化合物との接触反応は、通常 $-50 \sim 200$ で好ましくは $0 \sim 120$ でさらに好ましくは $20 \sim 100$ での温度で行なわれる。また反応時間は、反応温度によっても大きく変わるが、通常 $0.5 \sim 300$ 時間好ましくは $1 \sim 150$ 時間程度である。

本発明で得られるこのベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物は、 $\left(\begin{array}{c} R^1 \\ | \\ Al - O \end{array} \right)_x$

〔式中、 R^1 は炭素数 $1 \sim 12$ の炭化水素基である〕で示されるアルキルオキシアルミニウム単位を有すると推定され、しかも 60 度のベンゼンに溶解する Al 成分が Al 原子換算で 10% 以下、好ましくは 5% 以下、とくに好ましくは 2% 以下

ムオキシ化合物は、式 $\left(\begin{array}{c} O - Al - \\ | \\ R^1 \end{array} \right)_x$ で表わされるア

ルキルオキシアルミニウム単位の他に式

$\left(\begin{array}{c} O - Al - \\ | \\ R^2 \end{array} \right)_y$ で表わされるオキシアルミニウム単位

〔ここで、 R^1 は上記に同じであり、 R^2 は、炭素数 $1 \sim 12$ の炭化水素基、炭素数 $1 \sim 12$ のアルコキシ基、炭素数 $6 \sim 20$ のアリーロキシ基、水酸基、ハロゲンまたは水素であり、 R^1 および R^2 は互いに異なる基を表わす〕を含有していてもよい。その場合には、アルキルオキシアルミニウム単位 $\left(\begin{array}{c} O - Al - \\ | \\ R^1 \end{array} \right)_x$ を 30 モル%以上、好ましくは

50 モル%以上、特に好ましくは 70 モル%以上の割合で含むアルキルオキシアルミニウム単位を有する有機アルミニウムオキシ化合物が好ましい。

本発明で得られるベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物は、オレフィン重合用触媒の触媒成分として用いられる。

であり、ベンゼンに対して不溶性あるいは難溶性である。

なお本発明に係る有機アルミニウムオキシ化合物の溶解性は、 100 ミリグラム原子の Al に相当する該有機アルミニウムオキシ化合物を 100 mlのベンゼンに懸濁した後、攪拌下 60 度で 6 時間混合した後、ジャケット付 $G5$ ガラス製フィルターを用い、 60 度で熱時濾過を行ない、フィルター上に分離された固体部を 60 度のベンゼン 50 mlを用いて、 4 回洗浄した後、濾液中に存在する Al 原子の存在量(x ミリモル)を測定することにより求められる($x\%$)。

上記のアルキルオキシアルミニウム単位において、 R^1 は、具体的には、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基などが例示できる。これらの中でメチル基、エチル基が好ましく、とくにメチル基が好ましい。

本発明に係るベンゼン不溶性の有機アルミニウ

このような、ベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物は、たとえば、シクロアルカジエニル骨格を有する配位子を含む遷移金属化合物好ましくはさらに有機アルミニウム化合物と組み合わせてオレフィン重合用触媒として用いることができる。

本発明で得られるベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物とともにオレフィン重合用触媒として用いられるシクロアルカジエニル骨格を有する配位子を含む遷移金属化合物は、

式 ML_x

〔式中、 M は遷移金属であり、 L は遷移金属に配位する配位子であり、少なくとも 1 個の L はシクロアルカジエニル骨格を有する配位子であり、シクロアルカジエニル骨格を有する配位子を少なくとも 2 個以上含む場合には、少なくとも 2 個のシクロアルカジエニル骨格を有する配位子は低級アルキレン基を介して結合されていてもよく、シクロアルカジエニル骨格を有する配位子以外の L は炭素数 $1 \sim 12$ の炭化水素基、アルコキシ基、ア

リーロキシ基、ハロゲンまたは水素であり、 x は遷移金属の原子価である。)で示される。

上記式において、 M は遷移金属であるが、具体的には、ジルコニウム、チタンまたはハフニウムあるいはクロム、バナジウムであることが好ましく、このうち特にジルコニウムおよびハフニウムが好ましい。

シクロアルカジエニル骨格を有する配位子としては、たとえばシクロペンタジエニル基、メチルシクロペンタジエニル基、エチルシクロペンタジエニル基、 n -ブチルシクロペンタジエニル基、ジメチルシクロペンタジエニル基、ペンタメチルシクロペンタジエニル基などのアルキル置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、フルオレニル基などを例示することができる。

上記のようなシクロアルカジエニル骨格を有する配位子は、2個以上遷移金属に配位されていてもよく、この場合には少なくとも2個のシクロアルカジエニル骨格を有する配位子は、低級アルキレン基を介して結合されていてもよい。

素などが例示される。

以下、 M がジルコニウムであるシクロアルカジエニル骨格を有する配位子を含む遷移金属化合物について、具体的な化合物を例示する。

ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムモノクロリドモノハイドライド、

ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムモノブロミドモノハイドライド、

ビス(シクロペンタジエニル)メチルジルコニウムハイドライド、

ビス(シクロペンタジエニル)エチルジルコニウムハイドライド、

ビス(シクロペンタジエニル)フェニルジルコニウムハイドライド、

ビス(シクロペンタジエニル)ベンジルジルコニウムハイドライド、

ビス(シクロペンタジエニル)ネオペンチルジルコニウムハイドライド、

ビス(メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムモノクロリドハイドライド、

シクロアルカジエニル骨格を有する配位子以外の配位子は、炭素数1~12の炭化水素基、アルコキシ基、アリーロキシ基、ハロゲンまたは水素である。

炭素数1~12の炭化水素基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基などを例示することができ、具体的には、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基などが例示され、シクロアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などが例示され、

アリール基としては、フェニル基、トリル基などが例示され、

アラルキル基としては、ベンジル基、ネオフィル基などが例示される。

アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基などが例示され、

アリーロキシ基としては、フェノキシ基などが例示される。

ハロゲンとしては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ

ビス(インデニル)ジルコニウムモノクロリドモノハイドライド、

ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、

ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジブロミド、

ビス(シクロペンタジエニル)メチルジルコニウムモノクロリド、

ビス(シクロペンタジエニル)エチルジルコニウムモノクロリド、

ビス(シクロペンタジエニル)シクロヘキシルジルコニウムモノクロリド、

ビス(シクロペンタジエニル)フェニルジルコニウムモノクロリド、

ビス(シクロペンタジエニル)ベンジルジルコニウムモノクロリド、

ビス(メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、

ビス(n -ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、

ビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、
 ビス(インデニル)ジルコニウムジプロミド、
 ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジ
 メチル、

ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジ
 フェニル、

ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジ
 ベンジル、

ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムメ
 トキシクロリド、

ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムエ
 トキシクロリド、

ビス(メチルシクロペンタジエニル)ジルコニ
 ウムエトキシクロリド、

ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウム
 フェノキシクロリド、

ビス(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、

エチレンビス(インデニル)ジメチルジルコニ
 ウム、

エチレンビス(インデニル)ジエチルジルコニ

デニル)ジルコニウムジプロミド、

エチレンビス(4-メチル-1-インデニル)ジル
 コニウムジクロリド、

エチレンビス(5-メチル-1-インデニル)ジル
 コニウムジクロリド、

エチレンビス(8-メチル-1-インデニル)ジル
 コニウムジクロリド、

エチレンビス(7-メチル-1-インデニル)ジル
 コニウムジクロリド、

エチレンビス(5-メトキシ-1-インデニル)ジ
 ルコニウムジクロリド、

エチレンビス(2,3-ジメチル-1-インデニル)
 ジルコニウムジクロリド、

エチレンビス(4,7-ジメチル-1-インデニル)
 ジルコニウムジクロリド、

エチレンビス(4,7-ジメトキシ-1-インデニル)
 ジルコニウムジクロリド、

また上記のようなジルコニウム化合物において、
 ジルコニウム金属を、チタン金属、ハフニウム金
 属、クロム金属またはバナジウム金属に置換えた

ウム、

エチレンビス(インデニル)ジフェニルジルコ
 ニウム、

エチレンビス(インデニル)メチルジルコニウ
 ムモノクロリド、

エチレンビス(インデニル)エチルジルコニウ
 ムモノクロリド、

エチレンビス(インデニル)メチルジルコニウ
 ムモノプロミド、

エチレンビス(インデニル)ジルコニウムジク
 ロリド、

エチレンビス(インデニル)ジルコニウムジブ
 ロミド、

エチレンビス(4,5,6,7-テトラヒドロ-1-イン
 デニル)ジメチルジルコニウム、

エチレンビス(4,5,6,7-テトラヒドロ-1-イン
 デニル)メチルジルコニウムモノクロリド、

エチレンビス(4,5,6,7-テトラヒドロ-1-イン
 デニル)ジルコニウムジクロリド、

エチレンビス(4,5,6,7-テトラヒドロ-1-イン

遷移金属化合物を用いることもできる。

また、本発明で得られるベンゼン不溶性の有機
 アルミニウムオキシ化合物は、他の有機アルミニ
 ウム化合物とともにオレフィン重合用触媒成分と
 して用いることもできる。この際用いられる
 有機アルミニウム化合物は、たとえば $R_n^6 Al X_{3-n}$ (式中、 R^6 は炭素数1~12の炭化水素
 基であり、 X はハロゲンまたは水素であり、 n は
 1~3である)で示される。

上記式において、 R^6 は炭素数1~12の炭化
 水素基たとえばアルキル基、シクロアルキル基ま
 たはアリール基であるが、具体的には、メチル基、
 エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、イソ
 ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、
 デシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、
 フェニル基、トリル基などである。

このような有機アルミニウム化合物としては、
 具体的には以下のような化合物が用いられる。

トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニ
 ウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソ

ブチルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリ2-エチルヘキシルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム。

イソブレンルアルミニウムなどのアルケニルアルミニウム。

ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジイソプロピルアルミニウムクロリド、ジイソブチルアルミニウムクロリド、ジメチルアルミニウムブロミドなどのジアルキルアルミニウムハライド。

メチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキブロミドなどのアルキルアルミニウムセスキハライド。

メチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、イソプロピルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジブロミドなどのアルキルアルミニウムジハライド。

ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのアルキルア

ルミニウムハイドライド。

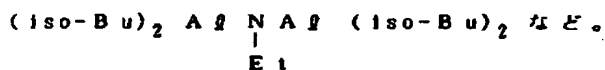
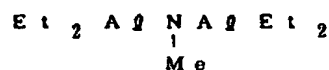
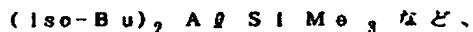
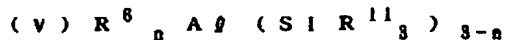
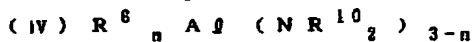
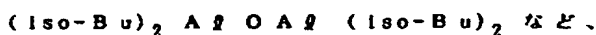
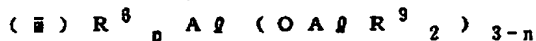
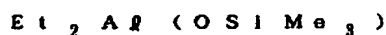
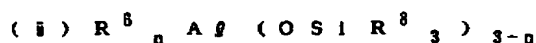
またその他の有機アルミニウム化合物として、たとえば $R^6_n Al Y_{3-n}$ (式中 R^6 は上記と同様であり、 Y は $-OR^7$ 基、 $-OSiR^8_3$ 基、 $-OAlR^9_2$ 基、 $-NR^{10}_2$ 基、 $-SiR^{11}_3$ 基または $-NAlR^{12}_2$ 基であり、 n は 1 ~ 2 で

あり、 R^7 、 R^8 、 R^9 および R^{13} はメチル基、エチル基、イソプロピル基、イソブチル基、シクロヘキシル基、フェニル基などであり、 R^{10} は水素、メチル基、エチル基、イソプロピル基、フェニル基、トリメチルシリル基などであり、 R^{11} および R^{12} はメチル基、エチル基などである。) で示される化合物を用いることもできる。

このような有機アルミニウム化合物としては、具体的には、以下のような化合物が用いられる。



ジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジイソブチルアルミニウムメトキシドなど、



上記のような有機アルミニウム化合物として、 $R^6_3 Al$ 、 $R^6_n Al (OR^7)_{3-n}$ 、 $R^6_n Al (OAlR^9_2)_{3-n}$ が好ましく、特に R^6 がイソアルキル基であり、 $n=2$ のものが好ましく、これらの有機アルミニウム化合物は、2種以上混合して用いることもできる。

本発明において得られるベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物は、好ましくは上記のようなシクロアルカジェニル骨格を有する配位子を含む遷移金属化合物、より好ましくはさらに有機アルミニウム化合物とともにオレフィン重合用触媒として用いる。有機アルミニウム化合物を組み合わせた際、オレフィンの重合に優れた重合活性を示すので好適である。

このようなオレフィン重合用触媒により重合することができるオレフィンとしては、エチレン、および炭素数が 3 ~ 20 の α -オレフィン、たとえばプロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチ

ル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセン、シクロペンテン、シクロヘプテン、ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、テトラシクロドデセン、2-メチル-1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレンなどを挙げることができる。

さらにスチレン、ビニルシクロヘキサン、ジエンなどを用いることもできる。

本発明では、重合は溶解重合、懸濁重合などの液相重合法あるいは気相重合法、いずれにおいても実施できる。

このようなオレフィン重合用触媒を用いたオレフィンの重合温度は、通常、 $-50 \sim 200^{\circ}\text{C}$ で、好ましくは $0 \sim 150^{\circ}\text{C}$ の範囲である。重合圧力は、通常、常圧 $\sim 100 \text{ kg/cm}^2$ 、好ましくは常圧 $\sim 50 \text{ kg/cm}^2$ の条件下であり、重合反応は、回分式、半連続式、連続式のいずれの方法においても行なうことができる。さらに重合の反応条件の異なる2段以上に分けて行なうことも可能である。

ウム、塩化マグネシウムなどの固体状無機化合物、あるいはポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレンなどの固体状有機化合物に担持させて用いることもできる。

上記のようなベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物と、シクロアルカジエニル骨格を有する遷移金属化合物と、有機アルミニウム化合物とから形成されるオレフィン重合用触媒は、優れた重合活性を有している。

また本発明に係るベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物を含むオレフィン重合用触媒を用いてオレフィンを共重合させると、分子量分布が狭く、かつ組成分布が狭いオレフィン共重合体を得ることができる。

なお、本発明では、オレフィン重合用触媒は、上記のような各成分以外にも、オレフィン重合に有用な他の成分を含むことができる。

発明の効果

本発明に係るベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物はオレフィン重合用触媒の一成分

得られるオレフィン重合体の分子量は、水素および/または重合温度によって調節することができる。

上記のようなオレフィン重合用触媒を用いて、オレフィンの重合を行なうに際して、ベンゼンに不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物は、通常 $10^{-8} \sim 0.1$ グラム原子-A g/g 好ましくは $10^{-5} \sim 10^{-2}$ グラム原子-A g/g の量で、またシクロアルカジエニル骨格を有する遷移金属化合物は、通常 $10^{-8} \sim 10^{-3}$ モル/g好ましくは $10^{-7} \sim 10^{-4}$ モル/gの量で、さらに有機アルミニウム化合物は、通常 $0 \sim 0.1$ モル/g好ましくは $10^{-4} \sim 10^{-2}$ モル/gの量で用いられることが望ましい。また、有機アルミニウム化合物に対するベンゼン不溶性の有機アルミニウム化合物(A g 原子に換算)の比は、 $0.01 \sim 5$ 好ましくは $0.02 \sim 2$ の範囲で用いられることが望ましい。

なお、上記のような[A]有機アルミニウムオキシ化合物は、シリカ、アルミナ、酸化マグネシ

として用いると、オレフィンの重合に優れた重合活性を示し、しかも分子量分布および組成分布が狭いオレフィン共重合体を得ることができる。

以下本発明を実施例により説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

参考例1

【アルミノオキサンの調製】

充分に窒素置換した400 mlのフラスコに、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ 37 gとトルエン125 mlとを装入し、 0°C に冷却した後、トルエン125 mlで希釈したトリメチルアルミニウム500ミリモルを滴下した。次に、 40°C まで昇温し、その温度で10時間反応を続けた。反応終了後、濾過により固液分離を行い、さらに、濾液よりトルエンを除去したところ、白色固体のアルミノオキサン12 gが得られた。

実施例1

充分に窒素置換した400 mlのガラス製フラスコに、トルエン60.3 mlおよび参考例1で調製したアルミノオキサンのトルエン溶液(2.23

モル-A₂/g) 89.7 mlとを装入し、系内を40℃とした。そこへトルエン50 mlで希釈したメタノール80ミリモルを滴下し、60時間反応させた。その後、濾過により固液分離を行ない固体成分すなわちベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物を得た。(A₂当りの収率67.6%)。なお濾液中に溶存するアルミニウム濃度を測定したところ、検出限界の5 μ g-A₂/g以下であった。

上記のようにして得られたベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物を攪拌機付200 mlの反応器にA₂原子換算で100ミリグラム原子加え、さらに100 mlのベンゼンを加えて、60℃で6時間攪拌混合した。この懸濁液をジャケット付G5ガラス製フィルターを用い、ジャケットに注いだシリコンオイルを60℃に保ちつつ熱時濾過を行ない、さらに60℃のベンゼン50 mlを使い、4回洗浄した。濾液を回収し、濾液中のA₂量を測定したところ、0.4ミリモル相当のA₂が検出された。すなわち、上記有機アルミニ

ウムオキシ化合物の60℃のベンゼンに溶解するA₂成分の量はA₂原子換算で0.4%と考えられた。その他、上記固体状有機アルミニウムオキシ化合物のIR測定を行なったところ、IRスペクトルにおいて600~800 cm^{-1} にA₂-O-A₂原子団における吸収が見られ、また水による分解によってメタンの発生が見られた。

上記で調製したベンゼン不溶性有機アルミニウムオキシ化合物の重合活性試験を次の通り行なった。

充分に窒素置換した2gのステンレス製オートクレーブに4-メチル-1-ペンテン900 mlを装入後、50℃まで昇温し、実施例1で得られた固体成分すなわちベンゼン不溶性有機アルミニウムオキシ化合物のトルエン懸濁液(0.75モル-A₂/g) 0.67 mlと(1-Bu)₂-A₂-O-A₂(1-Bu)₂のトルエン溶液(1モル-A₂/g) 1 mlとを添加した。さらに75℃まで昇温した後、ビス(メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリドのトルエン溶液(0.001

モル-Zr/g) 5 mlをエチレンとともに圧入し、重合を開始した。エチレンを連続的に供給しながら全圧20 kg/cm²-G、80℃で10分間重合を行なったところ、135℃デカリン中で測定した $[\eta]$ が3.3 dl/gであるエチレン・4-メチル-1-ペンテン共重合体4.1 gが得られた。

代理人 井理士 鈴木 俊一郎